

08.09.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 9月 9日

出願番号
Application Number: 特願2002-262675
[ST. 10/C]: [JP 2002-262675]

REC'D 23 OCT 2003

WIPO PCT

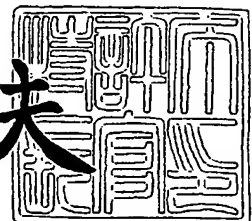
出願人
Applicant(s): 三井化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001496

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 33/12

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 高村 一夫

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 大池 俊輔

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 窪田 武司

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 蔵野 義人

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 村上 雅美

【特許出願人】

 【識別番号】 000005887

 【氏名又は名称】 三井化学株式会社

 【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005278

 【納付金額】 21,000円

【その他】 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成 1 4 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「次世代半導体材料・プロセス基盤技術開発」委託研究、産業活力再生特別

措置法第 3 0 条の適用を受けるもの)

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 改質された多孔質シリカフィルム及び改質方法並びにそれからなる層間絶縁膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔質シリカフィルムに環状シロキサン類を反応させて得られることを特徴とする改質された多孔質シリカフィルム。

【請求項 2】 前記環状シロキサン類が、一般式 $(SiR^1R^2O)_n$ (式中、 R^1 、 R^2 は同一でも異なってもよく、それぞれ H 、 C_6H_5 、 C_aH_{2a+1} 、 CF_3 (CF_2) $_b$ (CH_2) $_c$ を示し、 a は 1～3 の整数、 b は 0～10 の整数、 c は 0～4 の整数であり、 n は 3～8 の整数である) で表される環状シロキサン化合物の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の改質された多孔質シリカフィルム。

【請求項 3】 多孔質シリカフィルムに環状シロキサン類を反応させることを特徴とする多孔質シリカフィルムの改質方法。

【請求項 4】 請求項 1 または 2 に記載の多孔質シリカフィルムからなる層間絶縁膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、改質された多孔質シリカフィルム及び改質方法並びに該多孔質フィルムからなる層間絶縁膜に関する。より詳細には、光機能材料、電子機能材料などに使用することができる疎水性と機械強度に優れる改質された多孔質シリカフィルム、及びそれを得るための多孔質シリカフィルムの改質方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

均一なメソ細孔を持つ多孔質の無機化合物は、従来のゼオライト等の酸化物に比べ、大きな細孔を有し、細孔容積および表面積が大きいいため、触媒担体、分離吸着剤、燃料電池、センサーへの利用が検討されている。

【0003】

このような均一なメソ細孔を持つ酸化物の製造法に関しては、有機化合物を利用して無機物の構造制御を利用した方法が、新規な形状、構造が得られるため注目されている。特に有機化合物と無機化合物の自己組織化を利用することで合成される均一なメソ細孔を持つ酸化物は、従来のゼオライト等の酸化物に比べ、高い細孔容積、表面積を持つことが知られている。ここで言う均一なメソ細孔を持つ酸化物とは、酸化物中に細孔が規則正しく配置しているため、X線回折法による測定で構造規則性を示す回折ピークの存在が認められるものを指す。

【0004】

有機化合物と無機化合物の自己組織化を利用した均一なメソ細孔を持つ酸化物の製造方法としては、例えば、国際公開91/11390号明細書には、シリカゲルと界面活性剤などを用いて、密封した耐熱性容器内で水熱合成することにより製造する方法が記載されている。また、Bull. Chem. Soc. Jp. 誌, 1990年, 63巻, 988頁には、層状ケイ酸塩の一種であるカネマイトと界面活性剤とのイオン交換により製造する方法が記載されている。

【0005】

このような均一なメソ細孔を持つ酸化物を光機能材料、電子機能材料などに用いるために、近年、その形態をフィルム状に調製することが報告されている。例えば、Nature 誌, 1996年, 379巻, 703頁、J. Am. Chem. Soc. 誌, 1999年, 121巻, 7618頁などには、アルコキシシランの縮合物と界面活性剤からなるゾル液中に基板を浸漬し、その基板表面に多孔質シリカを析出させてフィルム状に形成する方法が記載されている。さらに、Supramolecular Science 誌, 1998年, 5巻, 247頁、Adv. Mater. 誌, 1998年, 10巻, 1280頁、Nature 誌, 1997年, 389巻, 364頁、あるいはNature 誌, 1999年, 398巻, 223頁などには、アルコキシシラン類の縮合物と界面活性剤とを有機溶媒に混合した溶液を基板に塗布し、次いで有機溶媒を蒸発させて基板上にフィルムを調製する方法が記載されている。

【0006】

このうち、前者の基板表面に多孔質シリカを析出する方法では調製に長時間を

要し、また、粉体として析出する多孔質シリカが多く歩留まりが悪いなどの欠点があるため、後者の有機溶媒を蒸発させる方法の方が多孔質シリカフィルムの調製には優れている。

この有機溶媒を蒸発させて基板上にフィルムを調製する方法において用いられる溶媒としては、たとえば、特開 2000-38509 号公報には、多価アルコールグリコールエーテル溶媒、グリコールアセテートエーテル溶媒、アミド系溶媒、ケトン系溶媒、カルボン酸エステル溶媒などが記載されており、また国際公開 99/03926 号明細書には、アミド結合を有する有機溶媒およびエステル結合を有する有機溶媒など、種々の溶媒が記載されている。

【0007】

一方、最近、このような多孔質シリカフィルムを光機能材料、電子機能材料などに用いるに際し、膜の低吸湿性と高機械強度の両立が問題となっている。例えば、多孔質シリカフィルムは、電子機能材料として層間絶縁膜に使用する場合、比誘電率が 1 である空孔の割合が高いため非常に低い比誘電率、すなわち高絶縁性を有する膜として有望であるが、多孔質であるが故に、誘電率の大きい H_2O を容易に吸着してしまい絶縁性が著しく低下してしまう。そのため、層間絶縁膜中に疎水性官能基を導入する方法が提案されている。

【0008】

例えば、細孔内シラノール基をトリメチルシリル化によって水の吸着を防止して絶縁性を保持する方法が提案されている（特許文献 1、特許文献 2 参照）。しかしながら、この方法では細孔内のシラノール基を完全にシリル化できないことが報告されている（非特許文献 1、非特許文献 2 参照）。

【0009】

また、メチルトリアルコキシシラン類とテトラアルコキシシラン類の共縮合物（共ゲル化物）を用いた塗布液による多孔質シリカフィルムの製造方法が提案されている（特許文献 3 参照）。この方法は、疎水化成分であるメチルトリアルコキシシラン類の使用割合を増加させた塗布液を用いることで、得られる多孔質シリカフィルムの疎水性を向上させるものである。

【0010】

しかしながら、この公報で得られる膜は、X線回折法による測定で周期的な構造を示さないため、細孔が均一に規則正しく配列していない。従って均質な材料としての利用は困難である。また、メチルトリアルコキシシラン類の使用割合が増加すると、多孔質シリカフィルムの骨格を形成する $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合の3次元的な架橋結合部位が減少し、梯子構造部位が増加するので機械強度が著しく低下してしまう。

【0011】

また、ジメチルアルコキシシラン類、テトラアルコキシシラン類をそれぞれ部分的に加水分解した後に混合して疎水性メソポーラスシリカ粉体を製造する方法が報告されている（非特許文献3参照）。この方法により得られる粉体はジアルキルアルコキシシランが比較的多く導入されても規則的細孔構造を持ち機械強度が高く、さらに疎水性にも優れる。しかしながら、この製造法では製造に数日を要するため実用的ではなく、さらに得られるものが粉体であるため光機能材料、電子機能材料などに使用するには好ましくない。

【0012】

また、環状シロキサン化合物であるテトラメチルテトラシクロシロキサンを粉体表面に薄膜コーティングする方法により得られた粉体は疎水性を示すことが報告されている（非特許文献4参照）。しかしながら、粉体であるため光機能材料、電子機能材料などに使用するには好ましくない。

【0013】

さらに、フッ素化環状シロキサン化合物をプラズマCVD法により基板上に成膜する方法が報告されている（特許文献4参照）。しかしながら、この方法では、プラズマを発生させるために非常に高価な装置が必要であって好ましくない。また、得られる膜は非常に低い気孔率であると記載されており、このことから、例えば電子機能材料として層間絶縁膜に使用する場合、空孔の割合が低いため低比誘電率が期待できないという問題があった。

【0014】

【特許文献1】

国際公開第00/39028号明細書

【特許文献2】

米国特許第6208014号明細書

【特許文献3】

特開2001-049174号公報

【特許文献4】

特開平5-202478号公報

【非特許文献1】

J. Phys. Chem. 誌, B1997巻, 101号, 6525頁

【非特許文献2】

J. Colloid Interface Sci. 誌, 1997年,
188号, 409頁

【非特許文献3】

Chem. Commun. 誌, 2000年, 1487頁

【非特許文献4】

表面科学誌, 2001年, 22巻, 9頁

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような従来技術に伴う課題を解決するものであって、光機能材料や電子機能材料に用いることのできる疎水性と機械強度に優れる改質された多孔質シリカフィルム、及びそれを得るための多孔質シリカフィルムの改質方法、並びに得られた多孔質シリカフィルムからなる層間絶縁膜を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、多孔質シリカフィルムに環状シロキサン類を反応させることにより、疎水性と機械的強度に優れる改質された多孔質シリカフィルムが得られることを見出し、本発明に至った。

【0017】

すなわち本発明の改質された多孔質シリカフィルムは、多孔質シリカフィルム

に環状シロキサン類を反応させて得られることを特徴とする。

【0018】

前記環状シロキサン類が、一般式 $(SiR^1R^2O)_n$ (式中、 R^1 、 R^2 は同一でも異なってもよく、それぞれH、 C_6H_5 、 C_aH_{2a+1} 、 CF_3 、 $(CF_2)_b$ 、 $(CH_2)_c$ を示し、 a は1～3の整数、 b は0～10の整数、 c は0～4の整数であり、 n は3～8の整数である) で表される環状シロキサン化合物の少なくとも1種であることは、本発明の好ましい態様である。

【0019】

また、本発明の多孔質シリカフィルムの改質方法は、多孔質シリカフィルムに環状シロキサン類を反応させることを特徴とする。

【0020】

本発明により、前記の多孔質シリカフィルムからなる層間絶縁膜が提供される。

。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明に係る疎水性と機械強度に優れる改質された多孔質シリカフィルムは、多孔質シリカフィルムに環状シロキサン類を反応させて得られる。

【0022】

ここで改質に用いられる多孔質シリカフィルムとしては、(1) アルコキシシラン類をゾルゲル法により成膜したものを超臨界雰囲気下で乾燥し多孔質化したフィルム。(2) 基板表面にゼオライトを結晶成長させることで多孔質化したフィルム。(3) シリカゾルと有機化合物を複合化し、成膜後有機化合物を除去することで多孔質化したフィルムなどが挙げられる。

【0023】

(1) のフィルムは、アルコキシシラン類から加水分解縮合で生成するアルコール類を、圧力と温度を調節し表面張力がない超臨界流体にして除去し製造されるため、フィルムの細孔がつぶれず、非常に多孔質であるので好ましい。(2) のフィルムは、アルコキシシラン類やコロイダルシリカのようなシリカ源を、例えば有機アミン類を鋳型にして水熱合成することによって得られるゼオライトの

微結晶を基板に塗布したり、あるいは、水熱合成時に基板を挿入し基板表面にゼオライトを結晶成長させたり、あるいは、シリカゲルを基板に塗布したものを、有機アミン類を含む水蒸気中でゼオライト結晶化させたりすることにより製造される。ゼオライトは、結晶性であるので、フィルムの強度が非常に優れるため好ましい。(3)のフィルムは、界面活性剤のような有機化合物とシリカゾルを含む塗布液を塗布し得られる、有機化合物がシリカ中に均一に分散した有機-無機複合体から有機化合物を除去することにより製造される。このような製造方法で得られるフィルムは均一な細孔径を有することと、有機化合物の大きさを変えることで容易に細孔径を制御できることから好ましい。

【0024】

これらの中では、(3)のシリカゾルと有機化合物を複合化し、成膜後有機化合物を除去することで多孔質化したフィルムが最も好ましい。

【0025】

多孔質シリカフィルムの改質に用いる環状シロキサン類としては、
一般式 $(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{O})_n$

(式中、 R^1 、 R^2 は同一でも異なってもよく、それぞれ H 、 C_6H_5 、 $\text{C}_a\text{H}_{2a+1}$ 、 CF_3 、 $(\text{CF}_2)_b(\text{CH}_2)_c$ を示し、 a は1~3の整数、 b は0~10の整数、 c は0~4の整数であり、 n は3~8の整数である)で表される化合物を用いることが好ましい。

【0026】

そのような環状シロキサン類として具体的には、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)メチルシクロトリシロキサン、トリフェニルトリメチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、テトラエチルシクロテトラシロキサン、ペンタメチルシクロペンタシロキサン等が挙げられる。本発明において用いられる環状シロキサン類は、これらの中から1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0027】

多孔質シリカフィルムと環状シロキサン類との反応は、液相あるいは気相雰囲気下で実施できる。液相で実施する場合は有機溶媒を用いて実施しても良い。使用し得る有機溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等のアリアルカン類等が挙げられる。

【0028】

気相で実施する場合は、環状シロキサン類をガスで希釈してもよい。使用し得る希釈ガスとしては、空気、窒素、アルゴン、水素等が挙げられる。

【0029】

多孔質シリカフィルムと環状シロキサン類の反応温度は0～500℃の範囲であることが好ましく、より好ましくは100～450℃の範囲である。この範囲内であれば、温度が低いために反応が進まないことがなく、また温度が高すぎて副反応を起こすこともなく、効率良く反応が進行する。多孔質シリカフィルムと環状シロキサン類の反応に要する時間は、反応温度にもよるが、通常、数分～40時間、好ましくは10分～24時間である。

【0030】

本発明の疎水性と機械強度に優れる改質された多孔質シリカフィルムは、上記の方法により得られ、使用するフィルムは、自立膜の状態であっても、基板に成膜された状態であってもかまわない。また、多孔質シリカフィルムが透明なものであっても、環状シロキサン類との反応後に曇りや着色等の不具合は発生しない。

【0031】

多孔質シリカフィルムは、環状シロキサン類との反応により疎水性と機械強度が向上する。その機構は明らかではないが、環状シロキサン類がシリカ表面で開環重合することによって、表面全体が疎水性官能基を持つシロキサンの薄膜で被膜されると推定される。その結果、疎水性を発現するだけでなく、薄膜が補強剤となるため機械強度も向上すると思われる。一般的なシリル化による疎水化は

、表面シラノール基に疎水性官能基を持つシラン化合物を付加させることによって実施されるが、この機構では、シラン化合物同士はそれぞれ独立しているため補強剤としては機能しない。そのため、疎水性と機械強度を共に向上させるためには、環状シロキサン類でなければならない。

【0032】

本発明の多孔質シリカフィルムの疎水性は、比誘電率を測定することで確認される。比誘電率の測定は、基板上の多孔質フィルム表面と基板に用いたシリコンウエハーの裏面に蒸着法によりアルミニウム電極を作成し、25℃、相対湿度50%の雰囲気下、周波数100kHzにて常法により行うことができる。

【0033】

また、本発明の多孔質シリカフィルムの機械強度は、ナノインデント測定によりフィルムの弾性率を測定することで確認される。ナノインデント測定は、Hysitron製TriboScope systemを用いて実施した。

【0034】

本発明の改質された多孔質シリカフィルムは、疎水性と機械強度の両方に優れるため、層間絶縁膜、分子記録媒体、透明導電性フィルム、固体電解質、光導波路、LCD用カラー部材などの光機能材料、電子機能材料として用いることができる。特に、半導体素子用の層間絶縁膜には、強度、耐熱性、低誘電率（高空隙率）が求められており、このような疎水性と機械強度に優れる多孔質シリカフィルムが好ましい。

【0035】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0036】

(多孔質シリカフィルムの調製)

テトラエトキシシラン10.0gとエタノール10mLとを室温下混合攪拌した後、1N塩酸1.0mLおよび水10.0mLを添加し、さらに1時間攪拌し、エタノール50mLに溶解したポリ(アルキレンオキサイド)ブロックコポリマ

ー (BASF社製 Pluronic P123, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$) 2.8 g を添加し、さらに1時間攪拌して、透明、均一な塗布液を得た。

【0037】

この塗布液を、6 inch シリコンウエハー表面上に数滴載せ、2000 rpm で10秒間回転させて、シリコンウエハー表面に塗布した後、100℃で1時間乾燥し、さらに400℃で3時間焼成して、多孔質フィルムを調製した。得られた多孔質フィルムは、X線回折測定により、面間隔7.2 nm の周期的なヘキサゴナル構造を保持していた。このフィルムの比誘電率測定結果とナノインデンタ測定で得られた弾性率を表1に示す。

【0038】

(実施例1)

多孔質シリカフィルムを石英製反応管に詰め、 N_2 ガス500 mL/min 流通下、400℃で0.5時間乾燥した。 N_2 ガスを1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン (アズマックス社製) を入れたバブラー内に通し、反応管内に1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを導入した。1時間後、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの導入を止めて、 N_2 ガス500 mL/min 流通下30℃まで冷却し、改質された多孔質シリカフィルムを得た。このフィルムの比誘電率測定結果とナノインデンタ測定で得られた弾性率を表1に示す。

【0039】

(比較例1)

1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンをヘキサメチルジシラザンに変更した以外は実施例1と同様にして改質された多孔質シリカフィルムを得た。このフィルムの比誘電率測定結果とナノインデンタ測定で得られた弾性率を表1に示す。

【0040】

【表 1】

サンプル	比誘電率	弾性率 (GPa)
多孔質シリカフィルム	4.6	5.1
実施例 1 (改質フィルム)	2.2	8.4
比較例 1 (改質フィルム)	2.4	5.1

【0041】

【発明の効果】

本発明により、光機能材料や電子機能材料に用いることのできる疎水性と機械強度がともに優れる改質された多孔質シリカフィルムを提供することができる。

このフィルムは、半導体素子用の層間絶縁膜に好適に用いられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光機能材料や電子機能材料に用いることのできる疎水性と機械強度に優れる改質された多孔質シリカフィルム、及びそれを得るための多孔質シリカフィルムの改質方法、並びに得られた多孔質シリカフィルムからなる層間絶縁膜を提供する。

【解決手段】 本発明の改質された多孔質シリカフィルムは、多孔質シリカフィルムに環状シロキサン類を反応させて得られることを特徴とする。前記環状シロキサン類は、一般式 $(SiR^1R^2O)_n$ (式中、 R^1 、 R^2 は同一でも異なってもよく、それぞれH、 C_6H_5 、 C_aH_{2a+1} 、 $CF_3(CF_2)_b(CH_2)_c$ を示し、 a は1～3の整数、 b は0～10の整数、 c は0～4の整数であり、 n は3～8の整数である) で表される環状シロキサン化合物の少なくとも1種であることが好ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-262675
受付番号	50201345828
書類名	特許願
担当官	田丸 三喜男 9079
作成日	平成14年 9月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 9月 9日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 6 2 6 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日

1 9 9 7 年 1 0 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

氏 名

三井化学株式会社